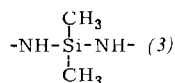


wicklung volumetrisch im geschlossenen System bestimmen. Unter diesen Bedingungen wird jedoch kaum Ammoniak freigesetzt, und das entstehende Polymer ist weniger vernetzt als das im offenen System gebildete.

Der Vernetzungsgrad wurde aus den NMR-Spektren ermittelt. Die Spektren der cyclischen Silazane (1) und (2) haben ein Signal bei $\delta = 0,06$ ppm, das den Methylprotonen zuzuordnen ist. Das Signal des Azoprotons ist äußerst breit und kaum zu sehen. Die Spektren der vernetzten Polymeren enthalten mehrere Signale, da sich die Methylprotonen in unterschiedlichen Umgebungen befinden. Das Signal bei $\delta = 0,09$ ppm ist den Protonen von Methylgruppen zuzuordnen, die sich an einem zwischen zwei sekundären N-Atomen stehenden Si-Atom befinden (3). Im Spektrum eines vollkommen linearen Polysilazans sollte nur dieses Signal auftreten.



Erhitzt man (1) mit NH_4Br 80 Std. auf $130\text{--}140^\circ\text{C}$ unter einem NH_3 -Druck von 4 atm, so entsteht ein Gleichgewichtsgemisch, das 55 % (1) und 20 % (2) enthält. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Stoffe hinterbleiben 20 % eines viscosen Rückstands, der sich als lineares Polysilazan mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 1200 erwies.

Das NMR-Spektrum des Polymeren enthielt ein einziges CH_3 -Signal bei $\delta = 0,09$ ppm sowie ein breites aber wohldefiniertes NH-Signal bei $\delta = 0,50$ ppm. Die Signale ließen sich infolge geringfügiger Überlappung nur annäherungsweise integrieren.

Die Fläche des CH_3 -Signals war 6- bis 6,5-mal so groß wie die des NH-Signals. Die Intensitäten der NH-Streck- und -Knickschwingungsbanden bei 3399 und 1159 cm^{-1} sind im IR-Spektrum des Polymeren so groß wie im IR-Spektrum von (1) [2], was gleichfalls für die Linearität des Polymeren spricht, denn im Spektrum des vernetzten Polysilazans sind beide Intensitäten stark vermindert.

Während sich NH_4Br in flüssigen oder geschmolzenen cyclischen Silazanen bei 140°C und Atmosphärendruck etwas löst, ist es bei 4 atm NH_3 -Druck unlöslich. Tatsächlich verläuft die Reaktion bei Abwesenheit von NH_4Br in gleicher Weise wie in Gegenwart von NH_4Br . Wird NH_3 aber durch ein Inertgas (Stickstoff) von gleichem Druck ersetzt, so tritt keine Reaktion auf. Offenbar katalysiert Ammoniak oder ein von ihm abgeleitetes Ion die Reaktion. Wir vermuten, daß der Mechanismus ähnlich der basisch katalysierten Polymerisation cyclischer Siloxane [3] ist. Hier wirkt das NH_2^- -Ion als Kettenstarter, während NH_4^+ die Kette abbricht. Das lineare Polymer hätte dann die Struktur



Mit $n = 15,2$ (was einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1200 entspricht) stimmt die berechnete Zusammensetzung des Polymeren mit der analytisch ermittelten gut überein.

Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 760]

[1] C. R. Krüger u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 74, 588 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 458 (1962).

[2] H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 303, 219 (1960).

[3] W. T. Grubb u. R. T. Osthoff, J. Amer. chem. Soc. 77, 1405 (1955).

Supraleitung beim In_3SbTe_2

Von Priv.-Doz. Dr. A. Rabenau, Dr. K. Deneke und M. M. van der Meij

Philips Zentrallaboratorium GmbH., Laboratorium Aachen, und Philips Research Laboratories, Eindhoven, Holland

Die ternäre Phase In_3SbTe_2 mit NaCl-Struktur [1] ($a = 6,13$ Å), die auf dem quasibinären Schnitt InTe–InSb liegt, steht in enger Beziehung zur Hochdruckphase InTe(II) [2], die ebenfalls mit NaCl-Struktur kristallisiert [3] ($a = 6,16$ Å).

Diese Übereinstimmung kommt auch in den physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck. InTe(II) ist ein metallischer Leiter, der bei ca. $3,45^\circ\text{K}$ supraleitend wird [3,4]. Wir haben mit Widerstandsmessungen gefunden, daß In_3SbTe_2 ebenfalls ein metallischer Leiter mit Übergang zur Supraleitung ist. Der Widerstand nimmt von $7,2 \cdot 10^{-4}$ Ohm-cm bei Raumtemperatur linear mit der Temperatur ab und beträgt bei $4,2^\circ\text{K}$ $3,6 \cdot 10^{-4}$ Ohm-cm. Aus dem sehr scharfen Übergang zur Supraleitung ergibt sich eine Sprungtemperatur von $1,06^\circ\text{K}$. Die Sprungtemperatur steht innerhalb des Homogenitätsgebietes der Phase In_{1-x}Te (II), [wobei $0 < x < 0,18$] in Zusammenhang mit der formalen Wertigkeit für Indium [5]. Sie nimmt von ca. $3,45^\circ\text{K}$ für $\text{In}_{1,00}\text{Te}$ auf ca. 1°K auf der tellurreichen Seite ($\text{In}_{0,82}\text{Te}$) ab, während die formale Wertigkeit für Indium von 2,00 auf 2,44 zunimmt. Berücksichtigt man, daß die formale Wertigkeit für Indium im In_3SbTe_2 2,33 beträgt, so entspricht auch die Sprungtemperatur der ternären Phase zwanglos den Verhältnissen beim InTe(II).

Eingegangen am 10. Juni 1964 [Z 761]

[1] A. Rabenau u. K. Deneke, Angew. Chem. 74, 659 (1962).

[2] K. Deneke u. A. Rabenau, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] M. D. Banus, R. E. Hanneman, M. Strongin u. K. Goen, Science (Washington) 142, 662 (1963).

[4] H. E. Bömmel, A. J. Darnell, W. F. Libby, B. R. Tittmann u. A. J. Yencha, Science (Washington) 141, 714 (1963).

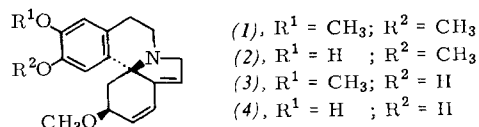
[5] S. Geller, A. Jayaraman u. G. W. Hull, jr., Appl. Phys. Letters 4, 35 (1964).

Totalsynthese des Erysotrins

Von Prof. Dr. A. Mondon und Dipl.-Chem. H. J. Nestler

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Die Synthese eines aromatischen Erythrina-Alkaloids ist bisher nicht gelungen, obwohl Verbindungen mit dem Erythrinan-Gerüst schon länger zugänglich sind [1–4]. Uns gelang jetzt die Totalsynthese des Erysotrins (1) [5,6], das in der



Natur noch nicht gefunden wurde, dem aber als Methylierungsprodukt der Phenolalkaloide Erysodin (2), Erysovin (3) und Erysopin (4) eine Schlüsselstellung zukommt.

